

4/5/3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012300963 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1999-107069/\*199910\*

XRAM Acc No: C99-032137

**Use of di or oligo-acyl-aromatic compounds for dyeing keratinous fibre especially human hair - in presence of amine, hydroxyl or methine- active compound gives good depth of colour, with minimum colouration of scalp**

Patent Assignee: HENKEL KGAA (HENK )

Inventor: HOEFFKES H; MOELLER H

Number of Countries: 022 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
<b>DE 19731400</b>	A1	19990128	DE 1031400	A	19970722	199910 B
WO 9904754	A1	19990204	WO 98EP4332	A	19980713	199912
AU 9885421	A	19990216	AU 9885421	A	19980713	199926
EP 998256	A1	20000510	EP 98936419	A	19980713	200027
			WO 98EP4332	A	19980713	
JP 2001510782	W	20010807	WO 98EP4332	A	19980713	200150
			JP 2000503815	A	19980713	

Priority Applications (No Type Date): DE 1031400 A 19970722

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19731400 A1 12 A61K-007/13

WO 9904754 A1 G A61K-007/13

Designated States (National): AU JP US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

AU 9885421 A A61K-007/13 Based on patent WO 9904754

EP 998256 A1 G A61K-007/13 Based on patent WO 9904754

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IT LI NL PT SE

JP 2001510782 W 34 A61K-007/13 Based on patent WO 9904754

Abstract (Basic): DE 19731400 A

Di- and oligo-acyl-aromatics of formula (I) are used in the presence of specified compound(s) (II) with primary or secondary amino or OH groups and/or CH-active compound(s) (III) for dyeing keratinous fibers; R1, R2 = 1-4C alkyl or (hetero)aryl; R3-R5 = H, halogen, 1-4 C alkyl, 1-4 C alkoxy or hydroxyalkoxy, OH, NO2, amino or 1-4 C acyl. (II) are selected from primary or secondary aliphatic or aromatic amines, N-heterocyclic compounds, amino-acids, oligopeptides of 2-9 amino-acids and aromatic OH compounds. The use of 1,2-diacetylbenzenes

as (I) is excluded.

Also claimed are (a) an agent for dyeing keratinous fibers, which contains (I) and (II) and/or (III), especially human hair; and (b) the method using this colourant.

USE - The agent is used for dyeing keratinous fibers, e.g. wool, fur, feathers and especially human hair, and can also be used with other natural, modified and synthetic fibers, e.g. cotton, jute, sisal, linen, silk, regenerated cellulose, nitro-, (hydroxy)alkyl- or acetyl-cellulose, polyamide, polyacrylonitrile, polyurethane and polyester fibers.

ADVANTAGE - The depth of colour, grey coverage and fastness are at least as good as those obtained with usual oxidation hair colours and the oxidant is not restricted to hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), which can damage the hair. The colour has no or only very slight sensitisation potential. Although 1,2-diacetylbenzenes colour the scalp very strongly, (I) minimise this problem.

Dwg.0/0

Title Terms: DI; OLIGO; ACYL; AROMATIC; COMPOUND; DYE; KERATINOUS; FIBRE;

HUMAN; HAIR; PRESENCE; AMINE; HYDROXYL; METHINE; ACTIVE; COMPOUND; DEPTH;

COLOUR; MINIMUM; COLOUR; SCALP

Derwent Class: A60; D21; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/13

International Patent Class (Additional): D06P-003/08

File Segment: CPI



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 31 400 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**A 61 K 7/13**  
D 06 P 3/08

②1 Aktenzeichen: 197 31 400.7  
②2 Anmeldetag: 22. 7. 97  
④3 Offenlegungstag: 28. 1. 99

DE 197 31 400 A 1

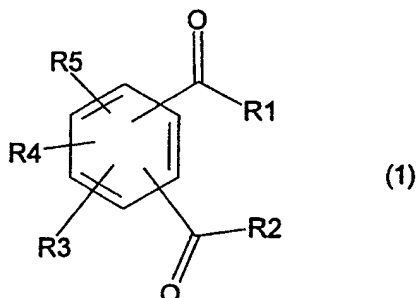
⑦1 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:  
Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Höffkes,  
Horst, Dr., 40595 Düsseldorf, DE

⑤4 Verwendung von Di- und Oligoacylaromaten zum Färben von keratinhaltigen Fasern

⑤7 Es wird die Verwendung von Di- und Oligoacylaromaten der folgenden Formel (1) beansprucht

droxyverbindungen, und/oder mindestens einer CH-aktiven Verbindung, zum Färben von keratinhaltigen Fasern.



DE 197 31 400 A 1

worin  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander eine niedere (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeuten,  
R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, Nitrogruppe, Aminogruppe oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Acylgruppe sind,  
mit der Maßgabe, daß 1,2-Diacetylbenzole ausgeschlossen sind,  
in Gegenwart mindestens einer Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hy-

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Di- und Oligoacylaromaten zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, sowie ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, das Di- und Oligoacylaromaten enthält, sowie ein Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Kuppler- und Entwicklerkomponenten werden auch als Oxidationsfarbstoffvorprodukte bezeichnet.

Als Entwicklerkomponenten werden üblicherweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolonderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate eingesetzt.

Spezielle Vertreter sind beispielsweise p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, p-Aminophenol, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-aminopyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2,5,6-Triamino-4-hydroxypyrimidin.

Als Kupplerkomponenten werden in der Regel m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenole verwendet. Als Kupplersubstanzen eignen sich insbesondere  $\alpha$ -Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 5-Amino-2-methylphenol, m-Aminophenol, Resorcin, Resorcinmonomethylether, m-Phenylendiamin, 2,4-diaminophenoxyethanol, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 2,4-Dichlor-3-aminophenol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin und 5-Methylresorcin.

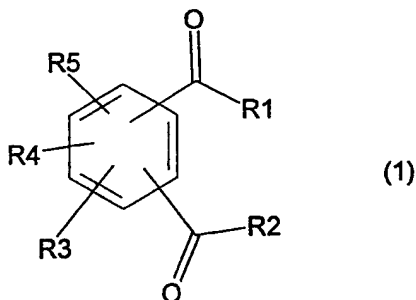
Bezüglich weiterer üblicher Farbstoffkomponenten wird ausdrücklich auf die Colipa-Liste, herausgegeben vom Industrieverband Körperpflege und Waschmittel, Frankfurt, Bezug genommen.

Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch i. a. unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z. B.  $H_2O_2$ , was in einigen Fällen Schädigungen der Faser zur Folge haben kann. Desweiteren können einige Oxidationsfarbstoffvorprodukte bzw. bestimmte Mischungen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten bisweilen bei Personen mit empfindlicher Haut sensibilisierend wirken. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

In der US-Patentschrift 3,158,542 werden Systeme zum Färben von keratinhaltigen Fasern beschrieben, die 1,2-Diacetylbenzole bzw. 1,2-Diacetylcycloaliphaten in Kombination mit Aminen, wie Aminosäuren sowie aliphatischen und aromatischen Aminen, beschrieben. Diese beschriebenen Systeme haben jedoch den Nachteil, daß die Vielfalt der Farbtöne sehr begrenzt ist und daß 1,2-diacetylierte Aromaten beim Einsatz bei Menschen die Kopfhaut sehr stark anfärben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Färbemittel für Keratinfasern, insbesondere menschliche Haare, bereitzustellen, die hinsichtlich der Farbtiefe, der Graubdeckung und den Echtheitseigenschaften qualitativ mit üblichen Oxidationshaarfärbemitteln mindestens gleichwertig sind, ohne jedoch unbedingt auf Oxidationsmittel wie z. B.  $H_2O_2$  angewiesen zu sein. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Färbemittel bereitzustellen, mit denen eine große Vielfalt in den Farbtönen erhalten werden kann. Eine Anfärbung der Hautpartien sollte möglichst vermieden werden. Darüber hinaus dürfen die Färbemittel kein oder lediglich ein sehr geringes Sensibilisierungspotential aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß die Verwendung von Di- und Oligoacylaromaten der folgenden Formel (1)



worin  $R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander eine niedere ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkylgruppe, eine Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeuten,

$R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe oder eine Hydroxy-( $C_1$ - $C_4$ )-alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, Nitrogruppe, Aminogruppe oder  $C_1$ - $C_4$ -Acylgruppe sind,

mit der Maßgabe, daß 1,2-Diacetylbenzole ausgeschlossen sind,

in Gegenwart mindestens einer Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens einer CH-aktiven Verbindung, zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich Kombinationen aus Di- und Oligoacylaromaten, wie sie voranstehend

definiert werden, und Aminen bzw. CH-aktiven Verbindungen hervorragend zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen. Sie ergeben Ausfärbungen mit hervorragender Brillanz und Farbtiefe und führen zu vielfältigen Farbnuancen. Der Einsatz von oxidierenden Agentien ist nicht erforderlich, er soll jedoch nicht prinzipiell ausgeschlossen werden.

Unter keratinhaltigen Fasern sind Wolle, Pelze, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können prinzipiell aber auch zum Färben anderer Naturfasern, wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern, wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl- oder Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern, wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Unter die vorliegende Erfindung fällt auch die Verwendung solcher Substanzen, die Reaktionsprodukte der einzelnen Komponenten untereinander darstellen.

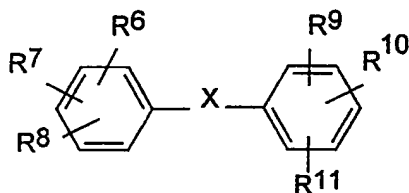
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das enthält

(A) ein oder mehrere Di- und Oligoacylaromaten mit der voranstehend dargestellten Formel (1) und

(B) mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung.

Geeignete Verbindungen mit der Formel (1), die als Komponente A eingesetzt werden können, sind 1,3-Diacetylbenzol, 1,4-Diacetylbenzol, 1,3,5-Triacetylbenzol, 2-Benzoyl-acetophenon, 2-(4-Methoxybenzoyl)-acetophenon, 2-(2-Furoyl)-acetophenon, 2-(2-Pyridoyl)-acetophenon und 2-(3-Pyridoyl)-acetophenon sowie deren Gemische, wobei 1,4-Diacetylbenzol, 2-(2-Furoyl)-acetophenon und 2-(3-Pyridoyl)-acetophenon bevorzugt sind.

Geeignete Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe der Komponente B sind z. B. primäre aromatische Amine wie N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl-, N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilindihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, o-, p-Phenylendiamin, o-, m-Toluyldiamin, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 4-Methylamino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethyloxy)-, 3,4-Methylendiamino-, 3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 2-Methyl-5-amino-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 2-Methyl-5-amino-4-chlor-, 3,4-Methylendioxy-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-hydroxymethylphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoessäure, -phenylsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoessäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoessäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaaminobenzol, Hexaaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzcatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest, wie sie in der Formel II dargestellt sind



(II)

in der  $R^6$  für eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch  $C_{1-4}$ -Alkyl,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkyl- oder  $C_{1-4}$ -Alkoxy- $C_{1-4}$ -alkyl substituiert sein kann, steht,

$R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  und  $R^{11}$  für Wasserstoff, eine Hydroxy- oder eine Aminogruppe, die durch eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-,  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkyl-,  $C_{1-4}$ -Aminoalkyl- oder  $C_{1-4}$ -Alkoxy- $C_{1-4}$ -alkylgruppe substituiert sein kann, für eine Carbon- oder Sulfonsäuregruppe stehen, und

X für eine direkte Bindung, eine gesättigte oder ungesättigte, ggf. durch Hydroxygruppen substituierte Kohlenstoffkette mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Carbonyl-, Sulfonyl- oder Iminogruppe, ein Sauerstoff- oder Schwefelatom, oder eine Gruppe mit der Formel III



in der Y eine direkte Bindung, eine  $CH_2$ - oder  $CHOH$ -Gruppe bedeutet,

Z und Z' unabhängig voneinander für ein Sauerstoffatom, eine  $NR^{12}$ -Gruppe, worin  $R^{12}$  Wasserstoff, eine  $C_{1-4}$ -Alkyl-, oder Hydroxy- $C_{1-4}$ -alkylgruppe bedeutet, die Gruppe  $O-(CH_2)_p-NH$  oder  $NH-(CH_2)_{p'}-O$ , worin p und p' 2 oder 3 sind, stehen und o eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

wie beispielsweise 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure-mono- oder -di-Na-Salz, 4,4'-Diamino-

diphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraamino-benzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin, N-Phenyl-1,4-phenylen-diamin.

Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, insbesondere als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Geeignete stickstoffhaltige heterocyclische Verbindungen sind z. B. 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 3-Amino-2-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 2-Methylamino-3-amino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 2,6-Dimethoxy-3,5-diamino-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diamino-, 4,5,6-Triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2-Hydroxy-5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminocotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 7-Amino-benzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivate, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin. Die vorgenannten Verbindungen können sowohl in freier Form als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze, z. B. als Salze anorganischer Säuren, wie Salz- oder Schwefelsäure, eingesetzt werden.

Als Aminosäuren kommen alle natürlich vorkommenden und synthetischen Aminosäuren in Frage, z. B. die durch Hydrolyse aus pflanzlichen oder tierischen Proteinen, z. B. Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein, zugänglichen Aminosäuren. Dabei können sowohl sauer als auch alkalisch reagierende Aminosäuren eingesetzt werden. Bevorzugte Aminosäuren sind Arginin, Histidin, Tyrosin, Phenylalanin, DOPA (Dihydroxyphenylalanin), Ornithin, Lysin und Tryptophan.

Die Oligopeptide können dabei natürlich vorkommende oder synthetische Oligopeptide, aber auch die in Polypeptid- oder Proteinhydrolysaten enthaltenen Oligopeptide sein, sofern sie über eine für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Färbemitteln ausreichende Wasserlöslichkeit verfügen. Als Beispiele sind z. B. Glutathion oder die in den Hydrolysaten von Kollagen, Keratin, Casein, Elastin, Sojaprotein, Weizengluten oder Mandelprotein enthaltenen Oligopeptide zu nennen. Bevorzugt ist dabei die Verwendung gemeinsam mit Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder mit aromatischen Hydroxyverbindungen.

Geeignete aromatische Hydroxyverbindungen sind z. B. 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylendioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure.

Als CH-aktive Verbindungen können beispielhaft genannt werden 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-methansulfonat, Fischersche Base (1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin), 2,3-Dimethylbenzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl-2-chinaldiniumiodid, 1-Methyl-2-chinaldiniumiodid Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethylthiobarbitursäure, Diethylthiobarbitursäure, Oxindol, 3-Indoxylacetat, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.

In allen Färbemitteln können auch mehrere verschiedene färbende Substanzen gemeinsam zum Einsatz kommen; ebenso können auch mehrere verschiedene Komponenten aus den Gruppen von Verbindungen mit primärer oder sekundärer Aminogruppe, von stickstoffhaltigen Heterocyclen, aromatischen Hydroxyverbindungen oder Aminosäuren gemeinsam verwendet werden, sofern sie die erfindungsgemäß gewünschte verstärkende Wirkung der zugesetzten Substanzen nicht beeinträchtigen.

Auf die Anwesenheit von Oxidationsmitteln, z. B.  $H_2O_2$ , kann bei der erfindungsgemäßen Verwendung der Di- und Oligoacylaromaten der Formel (1) verzichtet werden. Es kann jedoch u. U. wünschenswert sein, den erfindungsgemäßen Mitteln zur Erzielung von Nuancen, die heller als die zu färbende keratinhaltige Faser sind, Wasserstoffperoxid oder andere Oxidationsmittel zuzusetzen. Oxidationsmittel werden in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt. Ein für menschliches Haar bevorzugtes Oxidationsmittel ist  $H_2O_2$ .

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben eine breite Palette von Farbnuancen im Bereich von gelborange bis braunschwarz; die Echtheitseigenschaften sind hervorragend, die Sensibilisierungspotentiale sehr gering.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel zur weiteren Modifizierung der Farbnuancen neben den erfindungsgemäß enthaltenen Verbindungen zusätzlich übliche direktziehende Farbstoffe, z. B. aus der Gruppe der Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Anthrachinone oder Indophenole, wie z. B. die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16, Pikraminsäure und Rodol 9 R bekannten Verbindungen, sowie 4-N-Ethyl-1,4-bis-(2'-hydroxyethyl-amino)-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethylamino)-4-methyl-2-nitro-benzol, 1-Amino-2-nitro-4-(2'-hydroxyethylamino)-5-chlorbenzol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin-2'-carbonsäure und 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Oxidationshaarfärbemittel.

Es ist nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte oder die fakultativ enthaltenen direktziehenden Farbstoffe jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Färbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxikologischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bereits bei physiologisch verträglichen Temperaturen von unter 45°C intensive Färbungen. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren. Zur Anwendung auf dem menschlichen Haar können die Färbemittel üblicherweise in einen wasserhaltigen kosmetischen Träger eingearbeitet

werden. Geeignete wasserhaltige kosmetische Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf den keratinhaltigen Fasern geeignet sind. Falls erforderlich ist es auch möglich, die Färbemittel in wasserfreie Träger einzuarbeiten.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykoether-Gruppen, Ester-, Ether- und Amidgruppen sowie Hydroxylgruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare Fettsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylen glykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2–15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten  $C_8$ - $C_{22}$ -Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-COO^{(-)}$ - oder  $-SO_3^{(-)}$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer  $C_{8-18}$ -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine  $-COOH$ - oder  $-SO_3H$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosacylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das  $C_{12-18}$ -Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykoethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykoethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- $C_{12-22}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- $C_{8-22}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.

Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride.

ride, Dialkyldimethylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethylammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyltrimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyltrimethylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

5 Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

10 Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid® S 18 erhältliche Stearylamidopropyltrimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepanex® vertriebenen Dialkylammoniummethosulfate und Methyl-hydroxyalkyldialkoyloxyalkyl-ammoniummethosulfate.

15 Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat® 100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei 25 Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

30 Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- kationische Polymere wie quaternisierte Celluloseether, Polysiloxane mit quaternären Gruppen, Dimethyldiallylammoniumchlorid-Polymere, Acrylamid-Dimethyldiallylammoniumchlorid-Copolymere, mit Diethylsulfat quaternisierte Dimethylaminoethylmethacrylat-Vinylpyrrolidon-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Imidazoliummethochlorid-Copolymere und quaternierter Polyvinylalkohol,
- zwitterionische und amphotere Polymere wie beispielsweise Acrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid/Acrylat-Copolymere und Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobomylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert.-Butylacrylamid-Terpolyme-
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose und Maleinsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaleine, sowie Silikonöle,
- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisobutyl und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate, Imidazole, Tannine, Pyrrol,
- Trübungsmittel wie Latex,



- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N<sub>2</sub>O, Dimethylether, CO<sub>2</sub> und Luft sowie
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emulgiermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Für das Färbergebnis kann es vorteilhaft sein, den Färbemitteln Ammonium- oder Metallsalze zuzugeben. Geeignete Metallsalze sind z. B. Formiate, Carbonate, Halogenide, Sulfate, Butyrate, Valeriate, Capronate, Acetate, Lactate, Glykolate, Tartrate, Citrate, Gluconate, Propionate, Phosphate und Phosphonate von Erdalkalimetallen, wie Kalium, Natrium oder Lithium, Erdalkalimetallen, wie Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium, oder von Aluminium, Mangan, Eisen, Kobalt, Kupfer oder Zink, wobei Natriumacetat, Lithiumbromid, Calciumbromid, Calciumgluconat, Zinkchlorid, Zinksulfat, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Ammoniumcarbonat, -chlorid und -acetat bevorzugt sind. Diese Salze sind vorzugsweise in einer Menge von 0,03 bis 65, insbesondere von 1 bis 40 mmol, bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten.

Der pH-Wert der gebrauchsfertigen Farbezubereitungen liegt üblicherweise zwischen 2 und 11, vorzugsweise zwischen 5 und 9.

Zum Färben der keratinhaltigen Fasern, insbesondere zum Färben von menschlichen Haaren, werden die Färbemittel in der Regel in Form des wasserhaltigen, kosmetischen Trägers in einer Menge von 100 g auf das Haar aufgebracht, ca. 30 Minuten dort belassen und anschließend ausgespült oder mit einem handelsüblichen Haarshampoo ausgewaschen.

Die Verbindungen der Komponenten A und B können entweder gleichzeitig auf das Haar aufgebracht werden oder aber auch nacheinander, wobei es unerheblich ist, welche der beiden Komponenten zuerst aufgetragen wird. Die fakultativ enthaltenen Ammonium- oder Metallsalze können dabei der ersten oder der zweiten Komponente zugesetzt werden. Zwischen dem Auftragen der ersten und der zweiten Komponente können bis zu 30 Minuten Zeitabstand liegen. Auch eine Vorbehandlung der Fasern mit der Salzlösung ist möglich.

Die Komponenten A und B der erfindungsgemäßen Mittel können entweder getrennt oder zusammen gelagert werden, entweder in einer flüssigen bis pastösen Zubereitung (wässrig oder wasserfrei) oder als trockenes Pulver. Werden die Komponenten in einer flüssigen Zubereitung zusammen gelagert, so sollte diese zur Verminderung einer Reaktion der Komponenten weitgehend wasserfrei sein. Bei der getrennten Lagerung werden die reaktiven Komponenten erst unmittelbar vor der Anwendung miteinander innig vermischt. Bei der trockenen Lagerung wird vor der Anwendung üblicherweise eine definierte Menge warmen (50 bis 80°C) Wassers hinzugefügt und eine homogene Mischung hergestellt.

#### Beispiele

##### Herstellung einer Färbelösung

Es wurde eine Aufschlämmung von 10 mMol einer Färbekomponente, 10 mMol eines Amins, 10 mMol Natriumacetat und einen Tropfen einer 20%igen Fettalkylethersulfat-Lösung in 100 ml Wasser bereitet. Die Aufschlämmung wurde kurz auf ca. 80°C erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, der pH-Wert wurde anschließend auf 6 eingestellt.

In diese Färbelösung wurde bei 30°C 30 Minuten lang eine Strähne zu 90% ergrauten, nicht vorbehandelten Menschenhaares eingebracht. Die gefärbte Strähne wurde anschließend 30 Sek. mit lauwarmem Wasser gespült, im warmen (30–40°C) Luftstrom getrocknet und anschließend ausgekämmt. Danach werden die Ausfärbungen visuell bei Tageslicht beurteilt.

Die jeweiligen Farbnuancen und Farbtiefen sind in der nachfolgenden Tabellen wiedergegeben.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

- : keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
- (+): schwache Intensität
- +: mittlere Intensität
- +(+): mittlere bis starke Intensität
- ++: starke Intensität
- ++(+): starke bis sehr starke Intensität
- +++ : sehr starke Intensität

Tabelle 1

Ausfärbungen mit 1,4-Diacetylbenzol

s	Komponente B	Färbenuance	Farbtiefe
	-	-	-
	2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelviolett	+++
10	2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelgelb	++(+)
	1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	grauschwarz	+++
15	2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	schwarzbraun	+++
	2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettbraun	++
	2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	gelbbraun	+(+)
20	N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x HCl	blauschwarz	+++
	4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	graubraun	++
25	2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	schwarz	+++

Tabelle 2

Ausfärbungen mit 1,3,6-Triacetylbenzol

30	Komponente B	Färbenuance	Farbtiefe
	-	-	-
35	2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	grauviolett	++
	2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	gelb	+(+)
	1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	dunkelgraugrün	++(+)
40	2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	schwarzbraun	+++
	2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettgrau	++(+)
	2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	mittelbraun	+(+)
45	N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x HCl	gelbgrau	+(+)
	4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	blauschwarz	+++
50	2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	blauschwarz	+++

55

60

65

Tabelle 3

Ausfärbungen mit 1,3-Diacetylbenzol

Komponente B	Färbenuance	Farbtiefe	5
-	-	-	
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettbraun	++	
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	olivgelb	+	10
1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan x 4 HCl	grau	++(+)	
2-Methylamino-3-amino-6-methoxypyridin x 2HCl	dunkelbraun	++(+)	15
2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ockergrau	+(+)	
2-Aminomethyl-4-aminophenol x 2 HCl	hellbraun	+	
N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin x HCl	olivgrau	+(+)	20
4,4'-Diaminodiphenylamin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	olivgrün	++	
2,6-Dimethoxy-3,5-diaminopyridin x 2HCl	blauschwarz	+++	25

Tabelle 4

Ausfärbungen mit 2-(2-Furoyl)-acetophenon

Komponente B	Färbenuance	Farbtiefe	30
-	-	-	
Ethanolamin	gelb	+	35
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	dunkelbraun	+++	
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	mittelbraun	+(+)	40

Tabelle 5

Ausfärbungen mit 2-(3-Pyridoyl)-actophenon

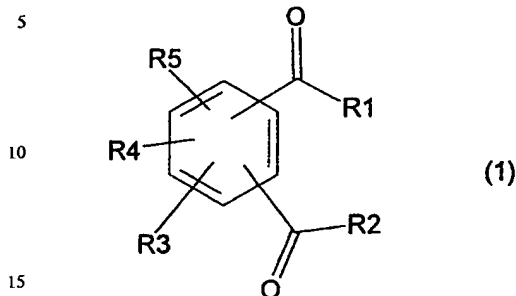
Komponente B	Färbenuance	Farbtiefe	45
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	braun	++(+)	
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	orangebraun	++	50

Tabelle 6

Ausfärbungen mit 2-(4-Pyridoyl)-acetophenon

Komponente B	Färbenuance	Farbtiefe	55
-	-	-	
L-(+)-Ornithin x HCl	braungrün	++(+)	60
2,5-Diaminotoluol x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	violettbraun	++	
2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin x H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	orange gelb	+(+)	65

## 1. Verwendung von Di- und Oligoacylaromaten der folgenden Formel (1)



worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander eine niedere (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeuten,

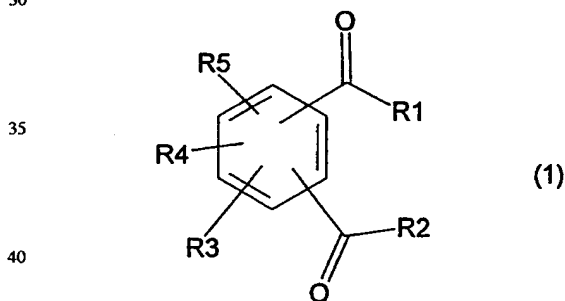
R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, Nitrogruppe, Aminogruppe oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Acylgruppe sind,

mit der Maßgabe, daß 1,2-Diacetylbenzole ausgeschlossen sind,

in Gegenwart mindestens einer Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens einer CH-aktiven Verbindung, zum Färben von keratinhaltigen Fasern.

2. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, das enthält

(A) ein oder mehrere Di- und Oligoacylaromaten mit der folgenden Formel (1)



worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander eine niedere (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkylgruppe, eine Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeuten,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe oder eine Hydroxy-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, Nitrogruppe, Aminogruppe oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Acylgruppe sind,

mit der Maßgabe, daß 1,2-Diacetylbenzole ausgeschlossen sind, und

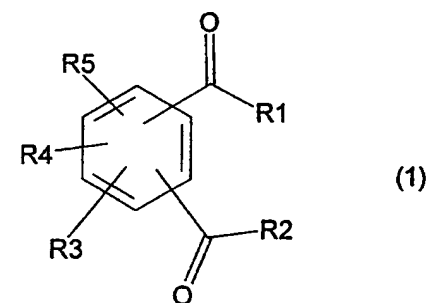
(B) mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausgewählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A ausgewählt ist der Gruppe bestehend aus 1,3-Diacetylbenzol, 1,4-Diacetylbenzol, 1,3,5-Triacetylbenzol, 2-Benzoyl-acetophenon, 2-(4-Methoxybenzoyl)-acetophenon, 2-(2-Furoyl)-acetophenon, 2-(2-Pyridoyl)-acetophenon und 2-(3-Pyridoyl)-acetophenon.

4. Mittel nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponente B ausgewählt sind aus

primären oder sekundären Aminen aus der Gruppe, bestehend aus N-(2-Hydroxyethyl)-N-ethyl-, N-(2-Methoxyethyl)-, 2,3-, 2,4-, 2,5-Dichlor-p-phenylendiamin, 2-Chlor-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin-dihydrobromid, 2-, 3-, 4-Aminophenol, o-, p-Phenylendiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2,5-Diaminotoluol, -phenol, -phenethol, 4-Methyl-amino-, 3-Amino-4-(2'-hydroxyethyloxy)-, 3,4-Methylendiamino-3,4-Methylendioxyanilin, 3-Amino-2,4-dichlor-, 4-Methylamino-, 3,4-Methylendioxy-, 3-Methyl-4-amino-, 2-Methyl-5-(2-hydroxyethylamino)-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 6-Methyl-3-amino-2-chlor-, 5-(2-Hydroxyethylamino)-4-methoxy-2-methyl-, 4-Amino-2-amino-methyl-phenol, 4-Amino-2-hydroxymethyl-phenol, 3,4-Methylendioxyphenol, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxybenzol, 2-, 3-, 4-Aminobenzoesäure, -phenyllessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Diaminobenzoesäure, 4-, 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxy-, 4-Amino-3-hydroxy-benzoesäure, 2-, 3-, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Amino-4-hy-

- droxybenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-sulfonsäure, 6-Amino-7-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 7-Amino-4-hydroxynaphthalin-2-sulfonsäure, 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-2,7-disulfonsäure, 3-Amino-2-naphthoesäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 1,3,5-, 1,2,4-Triaminobenzol, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid, 2,4,5-Triaminophenol-trihydrochlorid, Pentaaminobenzolpentahydrochlorid, Hexaaminobenzol-hexahydrochlorid, 2,4,6-Triaminoresorcin-trihydrochlorid, 4,5-Diaminobrenzcatechinsulfat, 4,6-Diaminopyrogallol-dihydrochlorid, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzcatechin-sulfat, aromatische Aniline bzw. Phenole mit einem weiteren aromatischen Rest wie 4,4'-Diaminostilben-dihydrochlorid, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, Na-Salz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, -sulfid, -sulfoxid, -amin, 4,4'-Diaminodiphenylamin-2-sulfonsäure, 4,4'-Diaminobenzophenon, -diphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl-tetrahydrochlorid, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan-tetrahydrochlorid, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan-tetrahydrochlorid, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocetan-tetrahydrochlorid, 1,3-Bis-(4-aminophenylamino)-propan, -2-propanol, 1,3-Bis-[N-(4-aminophenyl)-2-hydroxyethylamino]-2-propanol, N,N-Bis-[2-(4-aminophenoxy)-ethyl]-methylamin-trihydrochlorid,
- stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3-, 4-Amino-, 2-Amino-3-hydroxy-, 3-Amino-2-hydroxy-, 2,6-Diamino-, 2,5-Diamino-, 2,3-Diamino-, 2-Dimethylamino-5-amino-, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxy-, 2,3-Diamino-6-methoxy-, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-, 2,4,5-Triamino-, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 4,5,6-Triamino-, 2-Hydroxy-, 5,6-triamino-, 4-Hydroxy-2,5,6-triamino-, 2,4,5,6-Tetraamino-, 2-Methylamino-, 5,6-triamino-, 2,4-, 4,5-Diamino-, 2-Amino-4-methoxy-6-methyl-pyrimidin, 2,3,4-Trimethylpyrrol, 2,4-Dimethyl-3-ethylpyrrol, 3,5-Diaminopyrazol, -1,2,4-triazol, 3-Amino-, 3-Amino-5-hydroxypyrazol, 2-, 3-, 8-Aminochinolin, 4-Amino-chinaldin, 2-, 6-Aminonicotinsäure, 5-Aminoisochinolin, 5-, 6-Aminoindazol, 5-, 7-Amino-benzimidazol, -benzothiazol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin sowie Indol- und Indolinderivaten, wie 4-, 5-, 6-, 7-Aminoindol, 4-, 5-, 6-, 7-Hydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindolin und 4-Hydroxyindolin, sowie jeweils aus den mit vorzugsweise anorganischen Säuren gebildeten physiologisch verträglichen Salzen dieser Verbindungen,
- aromatischen Hydroxyverbindungen aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 4-, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, Resorcin, 3-Methoxyphenol, Brenzkatechin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, Hydroxyhydrochinon, 2-, 3-, 4-Methoxy-, 3-Dimethylamino-, 2-(2-Hydroxyethyl)-, 3,4-Methylenedioxyphenol, 2,4-, 3,4-Dihydroxybenzoesäure, -phenylessigsäure, Gallussäure, 2,4,6-Trihydroxybenzoesäure, -acetophenon, 2-, 4-Chlorresorcin, 1-Naphthol, 1,5-, 2,3-, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 6-Dimethylamino-4-hydroxy-2-naphthalinsulfonsäure, 3,6-Dihydroxy-2,7-naphthalinsulfonsäure, und
- CH-aktiven Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indoliumiodid, 1,2,3,3-Tetramethyl-3-indolium-p-toluolsulfonat, 1,2,3,3-Tetramethyl-3-indolium-methansulfonat, 2,3-Dimethyl-benzothiazoliumiodid, 2,3-Dimethyl-benzothiazolium-p-toluolsulfonat, Rhodanin, Rhodanin-3-essigsäure, 1-Ethyl(Methyl)-2-chinaldiniumiodid, Barbitursäure, Thiobarbitursäure, 1,3-Dimethyl(ethyl)thiobarbitursäure, Oxindol, Cumaranon und 1-Methyl-3-phenyl-2-pyrazolinon.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Komponenten A und B in einer Menge von jeweils 0,03 bis 65, insbesondere 1 bis 40 mmol, jeweils bezogen auf 100 g des gesamten Färbemittels, enthalten sind.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidationsmittel in einer Menge von 0,01 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Anwendungslösung, eingesetzt werden.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Oxidationsmittel  $H_2O_2$  eingesetzt wird.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß anionische, zwiterionische und/oder nichtionische Tenside eingesetzt werden.
9. Verfahren zum Färben von keratinhaltigen Fasern, worin ein Färbemittel, enthaltend



worin

$R^1$  und  $R^2$  jeweils unabhängig voneinander eine niedere ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkylgruppe, eine Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeuten,

$R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppe,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxygruppe oder eine Hydroxy-( $C_1$ - $C_4$ )-alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe, Nitrogruppe, Aminogruppe oder  $C_1$ - $C_4$ -Acylgruppe sind,

mit der Maßgabe, daß 1,2-Diacetylbenzole ausgeschlossen sind, und

(B) mindestens eine Verbindung mit primärer oder sekundärer Aminogruppe oder Hydroxygruppe, ausge-

wählt aus primären oder sekundären aliphatischen oder aromatischen Aminen, stickstoffhaltigen heterocyclischen Verbindungen, Aminosäuren, aus 2 bis 9 Aminosäuren aufgebauten Oligopeptiden und aromatischen Hydroxyverbindungen, und/oder mindestens eine CH-aktive Verbindung,  
sowie übliche kosmetische Inhaltsstoffe auf die keratinhaltigen Fasern aufgebracht, einige Zeit, üblicherweise ca. 30 Minuten, auf der Faser belassen und anschließend wieder ausgespült oder mit einem Shampoo ausgewaschen wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65